

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10077281 A

(43) Date of publication of application: 24.03.98

(51) Int. Cl

C07D341/00

C08G 75/14

(21) Application number: 08252239

(71) Applicant: COSMO SOGO KENKYUSHO:KK  
COSMO OIL CO LTD

(22) Date of filing: 04.09.96

(72) Inventor: HASEGAWA SANEJI  
SUGAWA YOSHIHIRO  
KUMAGAI HITOSHI

(54) PRODUCTION OF HALOGENATED CYCLIC  
PHENOL SULFIDE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently produce a cyclic phenol sulfide compound which is useful as an intermediate for functional materials, for example, a metal scavenger, sensor, separation membrane, polymer material, catalyst or artificial enzyme by reaction of a cyclic phenol sulfide with a halogenating agent.

SOLUTION: The reaction of a cyclic phenol sulfide of formula I (R is H, a hydrocarbon; (m) is an integer of 1-7; (n) is an integer of 3-12), typically 25,26,27,28-tetrahydroxy-2,8,14,20-tetrathia [19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9</sup>,13,115,19]octacosa-1(25),3,5,7(28),9,11,13,(27),15,17,19(26),21,23-dodecaene with a halogenating agent, for example, bromine or the like in a solvent such as chloroform affords the objective compound of formula II (X, Y, Z are each a halogen; one or more of X, Y and Z are H or a halogen which is useful as an intermediate of a metal scavenger, an ion sensor, a substrate-specific sensor, a separation membrane, a macromolecular material, an oxidation catalyst, a phase transfer catalyst or an artificial enzyme.

Chemical structures:

Structure I: A repeating unit of a cyclic phenol sulfide. It consists of a benzene ring with a hydroxyl group (-OR) at the top position and a sulfide group (-S<sub>m</sub>) at the adjacent position. The repeating unit is indicated by brackets with a subscript 'n'.

Structure II: A repeating unit of a halogenated cyclic phenol sulfide. It consists of a benzene ring with a hydroxyl group (-OR) at the top position, a sulfide group (-S<sub>m</sub>) at the adjacent position, and two other substituents, X and Y, at the 2 and 8 positions. The repeating unit is indicated by brackets with a subscript 'n'.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

特開平10-77281

(43)公開日 平成10年(1998)3月24日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 7 D 341/00  
C 0 8 G 75/14識別記号 庁内整理番号  
C 0 7 D 341/00  
C 0 8 G 75/14F I  
C 0 7 D 341/00  
C 0 8 G 75/14

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全7頁)

(21)出願番号 特願平8-252239  
(22)出願日 平成8年(1996)9月4日(71)出願人 000130189  
株式会社コスモ総合研究所  
東京都港区芝浦1丁目1番1号  
(71)出願人 000105567  
コスモ石油株式会社  
東京都港区芝浦1丁目1番1号  
(72)発明者 長谷川 実治  
埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ  
スモ総合研究所研究開発センター内  
(72)発明者 栖川 龍裕  
埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ  
スモ総合研究所研究開発センター内  
(74)代理人 弁理士 折口 信五

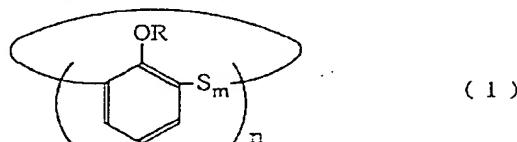
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ハロゲン化環状フェノール硫化物の製造方法

(57)【要約】

【課題】効率的なハロゲン化環状フェノール硫化物の製  
造方法を提供する。

【解決手段】一般式(1)

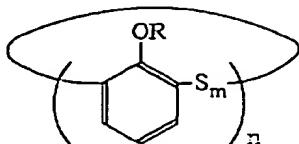


(式中、Rは水素原子、炭化水素基またはアシル基であ  
り、mは1～7の整数であり、複数のmおよびRはそれ  
ぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。nは3～  
12の整数である。)で表される環状フェノール硫化物  
と、ハロゲン化剤とを反応させ、一般式(1)のOR基  
に対してベンゼン環の3～5位に少なくとも一つのハロ  
ゲン原子を有するハロゲン化環状フェノール硫化物を製  
造する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 一般式(1)

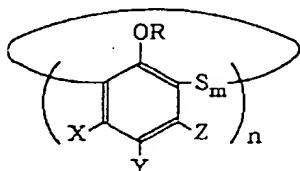
【化1】



(1)

(式中、Rは水素原子、炭化水素基またはアシル基であり、mは1～7の整数であり、複数のmおよびRはそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。nは3～12の整数である。)で表される環状フェノール硫化物と、ハロゲン化剤とを反応させ、一般式(2)

【化2】



(2)

(式中、Rは水素原子、炭化水素基またはアシル基であり、X、Y、Zは水素原子またはハロゲン原子であり、3n個のX、Y、Zの内、少なくとも一つはハロゲン原子である。mは1～7の整数であり、複数のR、X、Y、Zおよびmはそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。nは3～12の整数である。)で表されるハロゲン化環状フェノール硫化物を製造することを特徴とするハロゲン化環状フェノール硫化物の製造方法。

【請求項2】 ハロゲン化剤が、塩素化剤、臭素化剤およびヨウ素化剤から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載のハロゲン化環状フェノール硫化物の製造方法。

【請求項3】 ハロゲン化剤が、N-クロロスクシンイミド、Cl<sub>2</sub>およびHOClから選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の塩素化環状フェノール硫化物の製造方法。

【請求項4】 ハロゲン化剤が、N-ブロモスクシンイミド、Br<sub>2</sub>、HOBrおよびIBrから選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の臭素化環状フェノール硫化物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、環状フェノール硫化物類とハロゲン化剤とを反応させることによって新規のハロゲン化環状フェノール硫化物類を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、アルキルフェノール類の硫化物は、酸化防止剤（例えば、米国特許公報第2,239,534号や米国特許公報第3,337,334号）、ゴ

ム硫化剤（例えば、米国特許公報第3,468,961号や米国特許公報第3,647,885号）、ポリマー安定化剤（例えば、米国特許公報第3,882,082号、米国特許公報第3,845,013号、米国特許公報第3,843,600号など）、あるいは防食剤（例えば米国特許公報第3,684,587号）、さらに潤滑油添加剤であるフェネートの原料（堺ら、石油学会誌、1991,34,446）などとして知られているが、これらは2,2'-チオビス(4-アルキルフェノール)（2量体）、2-[3-(2-ヒドロキシ-5-アルキルフェニルチオ)-2-ヒドロキシ-5-アルキルフェニルチオ]-4-アルキルフェノール（3量体）、あるいは2-[3-[3-(2-ヒドロキシ-5-アルキルフェニルチオ)-2-ヒドロキシ-5-アルキルフェニルチオ]-4-アルキルフェノール（4量体）などを含むオリゴマー単独、もしくはそれらを含む組成物であって、全て非環状のアルキルフェノール硫化物であつた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 我々は、先に基本骨格にフェノール骨格を3以上含む環状フェノール硫化物群を見い出し（特願平8-70902）、さらに、これらの環状フェノール硫化物群が、金属捕捉剤、イオンセンサー、基質特異性センサー、分離膜材料、高分子材料、酸化触媒、相間移動触媒、人工酵素、光エネルギー変換材料、あるいはその他イオンや分子の認識を利用した機能性分子の中間体などとして有用であることも見い出した。これらの環状フェノール硫化物群には、水酸基またはその誘導体基に対してベンゼン環の4位にハロゲン原子を有するものが含まれているが、本発明者等は、上記環状フェノール硫化物群の周辺化合物についてもさらに検討した結果、水酸基またはその誘導体基に対してベンゼン環の3～5位にハロゲン原子を有する環状フェノール硫化物が、上記の環状フェノール硫化物群と同様の用途に有用であると見い出した。そこで、本発明は、水酸基またはその誘導体基に対してベンゼン環の3～5位に少なくとも一つのハロゲン原子を有する環状フェノール硫化物を効率的で、しかも容易に製造できる方法を提供することを目的とする。

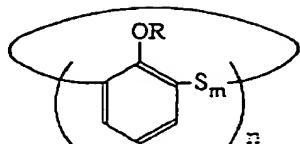
## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、水酸基またはその誘導体基に対してベンゼン環の3～5位に置換基を持たないフェノール類をその構成単位の一部として有する環状フェノール硫化物を原料として用い、この環状フェノール硫化物とハロゲン化剤を反応させることにより、上記の少なくとも一つのハロゲン原子を含むハロゲン化環状フェノール硫化物を効率的に製造する方法を見い出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明

は、一般式(1)

【0005】

【化3】

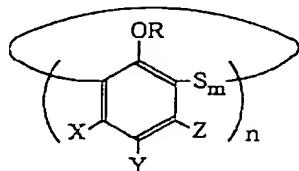


(1)

【0006】(式中、Rは水素原子、炭化水素基またはアシル基であり、mは1～7の整数であり、複数のmおよびRはそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。nは3～12の整数である。)で表される環状フェノール硫化物と、ハロゲン化剤とを反応させ、一般式(2)

【0007】

【化4】



(2)

【0008】(式中、Rは水素原子、炭化水素基またはアシル基であり、X、Y、Zは水素原子またはハロゲン原子であり、3n個のX、Y、Zの内、少なくとも一つはハロゲン原子である。mは1～7の整数であり、複数のR、X、Y、Zおよびmはそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。nは3～12の整数である。)で表されるハロゲン化環状フェノール硫化物を製造することを特徴とするハロゲン化環状フェノール硫化物の製造方法を提供するものである。以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明において使用する原料は、上記一般式(1)の環状フェノール硫化物である。一般式(1)中のRは水素原子、炭化水素基またはアシル基である。炭化水素基の炭素数は、1以上であれば特に制限されないが、好ましくは1～50である。これらの炭化水素基としては、例えば飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、脂環式一脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香族一脂肪族炭化水素基などが挙げられる。飽和脂肪族炭化水素基の例としては、例えばメチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、tert-ペニチル、2-メチルブチル、n-ヘキシル、イソヘキシル、3-メチルペンチル、エチルブチル、n-ヘプチル、2-メチルヘキシル、n-オクチル、イソオクチル、tert-オクチル、2-エチルヘキシル、3-メチルヘプチル、n-ノニル、イソノニル、1-メチルオクチル、エチルヘプチル、n-デシル、1-メチルノニル、n-

4  
ウンデシル、1,1-ジメチルノニル、n-ドデシル、n-テトラデシル、n-ヘプタデシル、n-オクタデシル、及びエチレンやプロピレン、ブチレンの重合物あるいはそれらの共重合物より成る基などの炭化水素基が挙げられる。

【0010】不飽和脂肪族炭化水素基の適当な具体例としては、例えばビニル、アリル、イソプロペニル、2-ブテニル、2-メチルアリル、1,1-ジメチルアリル、3-メチル-2-ブテニル、3-メチル-3-ブテニル、4-ペンテニル、ヘキセニル、オクテニル、ノネニル、デセニル基、及びアセチレンやブタジエン、イソプロピレンの重合物あるいはそれらの共重合物より成る基などが挙げられる。脂環式炭化水素基の適当な具体例としては、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、3-メチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、4-エチルシクロヘキシル、2-メチルシクロオクチル、シクロプロペニル、シクロブテニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロペンテニル、シクロオクテニル、4-メチルシクロヘキセニル、4-エチルシクロヘキセニル基などが挙げられる。

【0011】脂環式一脂肪族炭化水素基の適当な具体例としては、例えばシクロプロピルエチル、シクロブチルエチル、シクロペンチルエチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシルエチル、シクロヘプチルメチル、シクロオクチルエチル、3-メチルシクロヘキシルプロピル、4-メチルシクロヘキシルエチル、4-エチルシクロヘキシルエチル、2-メチルシクロオクチルエチル、シクロプロペニルブチル、シクロブテニルエチル、シクロペンテニルエチル、シクロヘキセニルメチル、シクロヘプテニルメチル、シクロオクテニルエチル、4-メチルシクロヘキセニルペンチル基などが挙げられる。芳香族炭化水素基の適当な具体例としては、例えばフェニル、ナフチルなどのアリール基；4-メチルフェニル、3,4-ジメチルフェニル、3,4,5-トリメチルフェニル、2-エチルフェニル、n-ブチルフェニル、tert-ブチルフェニル、アミルフェニル、ヘキシルフェニル、ノニルフェニル、2-tert-ブチル-5-メチルフェニル、

30  
シクロヘキシルフェニル、クレジル、オキシエチルクレジル、2-メトキシ-4-tert-ブチルフェニル、ドデシルフェニルなどのアリール基などが挙げられる。

【0011】芳香族一脂肪族炭化水素基の具体的な例としては、例えばベンジル、1-フェニルエチル、2-フェニルエチル、2-フェニルプロピル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル、5-フェニルペンチル、6-フェニルヘキシル、1-(4-メチルフェニル)エチル、2-(4-メチルフェニル)エチル、2-メチルベンジル、1,1-ジメチル-2-フェニルエチル基などが挙げられる。また、アシル基の炭素数は、1以上で

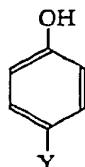
あれば特に制限されないが、好ましくは1~40である。アシル基の適当な例としては、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、オキサリル、サクシニル、ピバロイル、ステアロイル、ベンゾイル、フェニルプロピオニル、トルオイル、ナフトイル、フタロイル、インダンカルボニル、p-メチルベンゾイル、シクロヘキシルカルボニル基などが挙げられる。一般式(1)において、Rは1分子中に3~12個存在するが、それらのRはそれぞれ同一であってもよいし、異なっていてもよい。

【0012】次に、原料である一般式(1)の環状フェノール硫化物の製造方法について説明する。一般式

(1)の環状フェノール硫化物の製造例は、特願平8-70902号明細書に記載されている。適当な製造例としては、先ず一般式(3)

【0013】

【化5】



(3)

【0014】(式中、Yはアルキル基である。)で表される4位にアルキル基を有するアルキルフェノール類と、適当量の単体硫黄を、適当量のアルカリ金属試薬およびアルカリ土類金属試薬から選ばれる少なくとも1種の金属試薬の存在下反応させ、環状アルキルフェノール硫化物を製造し、得られた環状アルキルフェノール硫化物を酸触媒の存在下、脱アルキル化する方法である。アルキルフェノール類と単体硫黄の原料仕込比は、アルキルフェノール類1グラム当量に対し、単体硫黄が0.1グラム当量以上であり、好ましくは0.35グラム当量以上である。単体硫黄の原料仕込比の上限は、特に限定されないが、アルキルフェノール類1グラム当量に対し、20グラム当量以下が好ましく、特に10グラム当量以下が好ましい。アルカリ金属試薬としては、例えばアルカリ金属単体、水素化アルカリ金属、水酸化アルカリ金属、炭酸アルカリ金属、アルカリ金属アルコキシド、ハロゲン化アルカリ金属などが挙げられる。また、アルカリ土類金属試薬としては、例えばアルカリ土類金属単体、水素化アルカリ土類金属、水酸化アルカリ土類金属、酸化アルカリ土類金属、炭酸アルカリ土類金属、アルカリ土類金属アルコキシド、ハロゲン化アルカリ土類金属などが挙げられる。アルカリ金属試薬またはアルカリ土類金属試薬の使用量は、アルキルフェノール類1グラム当量に対し0.005グラム当量以上であり、好ましくは0.01グラム当量以上である。アルカリ金属試薬またはアルカリ土類金属試薬の使用量の上限は特に制限ないが、好ましくは10グラム当量以下であり、特

に好ましくは5グラム当量以下である。脱アルキル化に用いる酸触媒としては、フリーデルークラフツ触媒が使用できる。適当な触媒の例としては、ルイス酸、プロトン酸あるいは固体酸などが挙げられる。これらのうち、ルイス酸の適当な具体例としては、AlCl<sub>3</sub>、AlBr<sub>3</sub>、BeCl<sub>2</sub>、CdCl<sub>2</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、BF<sub>3</sub>、BCl<sub>3</sub>、BBr<sub>3</sub>、GaCl<sub>3</sub>、GaBr<sub>3</sub>、TiCl<sub>4</sub>、TiBr<sub>4</sub>、ZrCl<sub>4</sub>、SnCl<sub>4</sub>、SnBr<sub>4</sub>、SbCl<sub>5</sub>、SbCl<sub>3</sub>、BiCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>などが挙げられる。  
 10 プロトン酸の適当な具体例としては、硫酸、フッ化水素、過塩素酸、クロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、リン酸、ポリリン酸、あるいはp-トルエンスルホン酸などの芳香族スルホン酸などが挙げられる。超強酸も、好適な触媒として使用できる。超強酸の適当な具体例としては、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/SO<sub>3</sub>、HF/BF<sub>3</sub>、ClSO<sub>3</sub>H、FSO<sub>3</sub>H、FSO<sub>3</sub>H/SbF<sub>5</sub>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H、HF/SbF<sub>5</sub>などが挙げられる。固体超強酸も、好適な触媒として使用できる。固体超強酸の適当な具体例としては、BF<sub>3</sub>、TaF<sub>6</sub>あるいはSbF<sub>6</sub>などを担持したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>あるいはグラファイトなど、フッ素化スルホン酸樹脂などが挙げられる。これらの触媒は、1種単独で用いてもよく、また、2種以上を組み合わせて用いてもよい。この環状フェノール硫化物の水酸基はこのままでよいし、エーテル化あるいはアシル化などにより、水酸基の水素原子を炭化水素基またはアシル基に置換にしてもよい。  
 20 【0015】このようにして得られた一般式(1)で表される環状フェノール硫化物をハロゲン化させることにより、一般式(2)で表されるハロゲン化環状フェノール硫化物を合成することができる。この反応に用いられるハロゲン化剤としては、フッ素化剤、塩素化剤、臭素化剤およびヨウ素化剤等が挙げられ、好ましくは塩素化剤、臭素化剤およびヨウ素化剤が挙げられる。塩素化剤あるいは臭素化剤としては、例えば、Cl<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>、CI<sub>2</sub>の水溶液、Br<sub>2</sub>の水溶液、HOCl、HOBr、N-クロロアミド類、N-ブロモアミド類、BrCl、IBr、t-BuOClおよびPhSO<sub>2</sub>NBr<sub>2</sub>などが挙げられ、好ましくはCI<sub>2</sub>の水溶液、Br<sub>2</sub>の水溶液、N-クロロアミド類、N-ブロモアミド類、HOCl、HOBr、IBrなどが挙げられる。ヨウ素化剤としては、例えば、I<sub>2</sub>、N-ヨードアミド類などが挙げられ、また、フッ素化剤としては、AgFなどが挙げられる。ヒドロキシル基またはその誘導体基に対して4位のみのハロゲン化を選択的に行いたい場合は、塩素化剤としてはN-クロロスクシンイミド(NCS)が、また、臭素化剤としてはN-ブロモスクシンイミド(NBS)が好ましい。これらのハロゲン化剤は、1種または2種以上を組合せて用いることができる。反応におけるハロ  
 30 ゲン化剤の使用量は特に制限はないが、目的とするハロ  
 40 ゲン化剤の使用量は特に制限はないが、目的とするハロ  
 50 ゲン化剤の使用量は特に制限はないが、目的とするハロ

ゲン化環状フェノール硫化物を合成するのに理論的に必要な量を用いるのが好ましい。

【0016】本発明の反応には必要に応じて、触媒を使用してもよい。塩素化および臭素化における触媒としては、例えば、金属性ハロゲン化物などのルイス酸触媒が挙げられ、好ましくは塩化鉄(III)、四塩化チタン、塩化アルミニウムなどが挙げられる。また、鉄粉、スズ粉などの単体金属あるいは単体ヨウ素を触媒として用いることができる。ヨウ素化における触媒としては、例えば、SbCl<sub>5</sub>、塩化アルミニウム、塩化銅などが挙げられる。触媒の使用量は、特に制限はないが、好適な触媒量は、ルイス酸を触媒とする場合には環状フェノール硫化物のフェノール骨格1個に対し、0.05当量以上10当量以下であり、特に好ましくは1当量以上5当量以下である。また、単体金属、単体ヨウ素を触媒とする場合には環状フェノール硫化物のフェノール骨格1個に対し、0.001当量以上10当量以下が好ましく、特に好ましくは0.01当量以上1当量以下である。

【0017】本発明の反応は、不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましい。不活性ガスとしては、例えば窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスが挙げられる。また、本発明の反応には、必要に応じて溶媒を使用することが望ましい。溶媒としては特に制限はないが、好適な溶媒としては例えばベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、四塩化炭素、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素、ピリジン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの複素環系の溶媒、またはそれらの混合溶媒が挙げられる。さらに、その他の溶媒でも、反応時および製品の用途面で無害であれば用いることができる。溶媒は、1種または2種以上を組合せて用いることができる。この反応の反応温度は特に制限はないが、好適な反応温度としては、-80°C以上250°C以下であり、特に好ましくは、触媒を使用しない場合には、室温以上使用溶媒の沸点以下、また、触媒を使用する場合には、0°C以上60°C以下が好ましい。また、光照射条件下においては、アルキル側鎖のハロゲン化が進行するので、本発明の反応は光を遮断して行なうのが好ましい。

【0018】上記反応の反応混合物を水、アルカリ性水溶液などで処理することにより、本発明の反応生成物が得られる。アルカリ性水溶液は特に制限はされないが、NaHSO<sub>3</sub>水溶液などの弱アルカリ性水溶液が好ましい。また、その使用量においても、特に制限はないが、用いたハロゲン化剤に対し当量以上用いるのが好ましい。反応生成物が2種以上のハロゲン化環状フェノール硫化物の混合物である場合は通常の分離手段によって、例えばカラムクロマトグラフィー、再結晶法など、またはこれらの組み合わせなどにより分離精製できる。本発明の生成物は、一般式(2)で表される環状フェノール硫化物である。一般式(2)中、R、mおよびnは、前記一般式(1)と同様である。また、一般式(2)にお

いて、X、Y、Zは水素原子またはハロゲン原子であり、3n個のX、Y、Zの内、少なくとも一つはハロゲン原子である。複数のX、YおよびZはそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

【0019】

【実施例】次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらによってなんら制限されるものではない。

製造例1

- 10 4-tert-ブチルフェノール64.5gに、単体硫黄27.5g及び水酸化ナトリウム17.2gを加え、テトラエチレングリコールジメチルエーテル19mLの溶媒中、窒素気流中、攪拌しながら、4時間かけて徐々に230°Cに加熱し、2時間さらに攪拌を続けた。この間、反応で生成する水及び硫化水素を除去した。この反応混合物を室温にまで冷却し、エーテル500mLを加え、1規定の硫酸で充分加水分解した。エーテル抽出の後、カラムクロマトグラフィー(ヘキサン/クロロホルム)とクロロホルム/アセトンからの再結晶を組み合わせて分離操作を行ったところ、無色透明の結晶である5,11,17,23-テトラ-tert-ブチル-25,26,27,28-テトラヒドロキシー-2,8,14,20-テトラチア[19.3.1.1<sup>3.7</sup>1<sup>9.13</sup>1<sup>16.19</sup>]オクタコサ-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-ドデカエン37.9gが得られた。この生成物は一般式(2)においてn=4、m=1、X、Z、R=H、Y=tert-ブチルである環状アルキルフェノール硫化物である。

30 【0020】製造例2

製造例1で得られた環状アルキルフェノール硫化物、すなわち、5,11,17,23-テトラ-tert-ブチル-25,26,27,28-テトラヒドロキシー-2,8,14,20-テトラチア[19.3.1.1<sup>3.7</sup>1<sup>9.13</sup>1<sup>16.19</sup>]オクタコサ-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-ドデカエン37.9gと塩化アルミニウム10.0gとをトルエン2000mLに加えた。この溶液を55°Cで24時間反応させた。これは

- 40 FD-MSスペクトルの測定から、一般式(2)において、n=4、m=1、R=H、X、Z=H、および4つのYのうち、それぞれ1、2、3および4個が脱離した化合物の混合物であることを確認した。この溶液を多量のエーテルにて晶析させ、得られた結晶をろ別し、トルエンから再結晶させ、溶媒を減圧条件下除去することにより、25,26,27,28-テトラヒドロキシー-2,8,14,20-テトラチア[19.3.1.1<sup>3.7</sup>1<sup>9.13</sup>1<sup>16.19</sup>]オクタコサ-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-ドデカエン0.50gを得

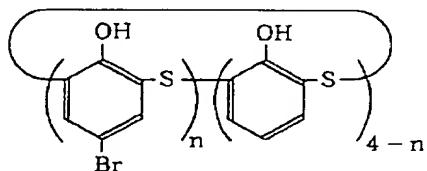
た。この生成物は一般式 (1) において  $n = 4$ 、 $m = 1$ 、 $R = H$  である環状フェノール硫化物である。この生成物の物性を以下に示す。白色結晶、MS  $m/z : 496 (M^+)$ 、 $^1H$ -NMR: ( $\delta$ , ppm, CDCl<sub>3</sub>) 9.45 (s, 4H, OH), 7.61 (d, 8H, ArH), 6.75 (t, 4H, ArH)、 $^{13}C$ -NMR: ( $\delta$ , ppm, CDCl<sub>3</sub>) 157, 9, 139, 3, 121, 7, 120, 9 (Ar)、元素分析値 % 理論値 for C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>: C, 58.04; H, 3.25; S, 25.83、測定値: C, 58.60; H, 3.40; S, 24.97

## 【0021】実施例1

製造例2で得られた環状フェノール硫化物、すなわち、25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシ-2, 8, 14, 20-テトラチア [19.3.1.1<sup>3.7</sup>1<sup>9.13</sup>1<sup>15.19</sup>] オクタコサ-1 (25), 3, 5, 7 (28), 9, 11, 13 (27), 15, 17, 19 (26), 21, 23-ドデカエン 0.49 g をクロロホルム 75 ml に溶解した。この溶液に、0.80 g の単体臭素の 2 ml のクロロホルム溶液を 20 分かけて滴下した。その後、室温条件下のまま、20 時間攪拌した。これを蒸留水で処理し、得られた析出物を濾過することにより、反応混合物 0.53 g を得た。この生成物は、FD-MSスペクトルの分析により、一般式 (4) および一般式 (5)

## 【0022】

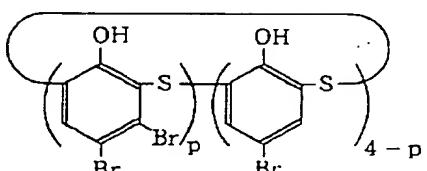
## 【化6】



(4)

## 【0023】

## 【化7】



(5)

【0024】(式 (4) 中、 $n = 1 \sim 4$  であり、式 (5) 中、 $p = 1 \sim 4$  である。) で表される 8 種類の化合物からなる混合物であることが確認された。

## 【0025】実施例2

25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシ-2, 8, 14, 20-テトラチア [19.3.1.1<sup>3.7</sup>1<sup>9.13</sup>1<sup>15.19</sup>] オクタコサ-1 (25), 3, 5, 7 (28), 9, 11, 13 (27), 15, 17, 19 (26), 21, 23-ドデカエン 0.17 g をクロロホルム 25 ml に溶解した。このクロロホルム溶液に、N-クロロスクシンイミド (NCS) 0.35 g を加え、室温で 4 時間攪拌した後、これを 5 質量% NaHSO<sub>3</sub> 水で処理し、得られた析出物を濾過することにより、反応混合物 0.15 g を得た。この生成物は、FD-MSスペクトルの分析により、一般式 (6)

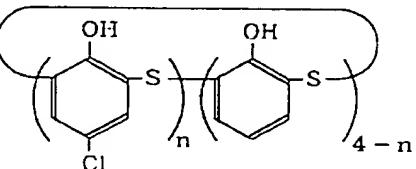
8), 9, 11, 13 (27), 15, 17, 19 (26), 21, 23-ドデカエン 0.49 g をクロロホルム 75 ml に溶解した。このクロロホルム溶液に、N-クロロスクシンイミド (NBS) 2.30 g を加え、室温で 14 時間攪拌した後、これを 5 質量% NaHSO<sub>3</sub> 水で処理し、得られた析出物を濾過することにより、5, 11, 17, 23-テトラブロモ-25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシ-2, 8, 14, 20-テトラチア [19.3.1.1<sup>3.7</sup>1<sup>9.13</sup>1<sup>15.19</sup>] オクタコサ-1 (25), 3, 5, 7 (28), 9, 11, 13 (27), 15, 17, 19 (26), 21, 23-ドデカエン 0.60 g を得た。この生成物は、一般式 (2) において、R, X, Z = H および Y = Br, m = 1, n = 4 のブロモ環状フェノール硫化物である。橙色結晶、MS  $m/z : 808 (M^+)$ 、810 ( $M^+ + 2$ )、812 ( $M^+ + 4$ )、814 ( $M^+ + 6$ )、816 ( $M^+ + 8$ )、 $^1H$ -NMR: ( $\delta$ , ppm, CDCl<sub>3</sub>) 7.77 (s, 8H, ArH)、元素分析値 % 理論値 for C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>: C, 35.49; H, 1.49; Br, 39.35; S, 15.79、測定値: C, 35.29; H, 1.51; Br, 39.40; S, 15.72

## 【0026】実施例3

25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシ-2, 8, 14, 20-テトラチア [19.3.1.1<sup>3.7</sup>1<sup>9.13</sup>1<sup>15.19</sup>] オクタコサ-1 (25), 3, 5, 7 (28), 9, 11, 13 (27), 15, 17, 19 (26), 21, 23-ドデカエン 0.17 g をクロロホルム 25 ml に溶解した。このクロロホルム溶液に、N-クロロスクシンイミド (NCS) 0.35 g を加え、室温で 4 時間攪拌した後、これを 5 質量% NaHSO<sub>3</sub> 水で処理し、得られた析出物を濾過することにより、反応混合物 0.15 g を得た。この生成物は、FD-MSスペクトルの分析により、一般式 (6)

## 【0027】

## 【化8】



40

(6)

【0028】(式 (6) 中、 $n = 1 \sim 4$  である。) で表される  $n = 3$  の化合物を主生成物として含有する 4 種類の化合物からなる混合物であることが確認された。

## 【0029】

【発明の効果】本発明の方法によると、効率的にしかも容易にハロゲン化環状フェノール硫化物を製造できる。

フロントページの続き

(72)発明者 熊谷 仁志  
埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ  
スモ総合研究所研究開発センター内